

**Production of sulphuric acid by using high-concentration sulphur dioxide gas****Patent Assignee:** YING X**Inventors:** TANG L; YING X**Patent Family (2 patents, 1 country)**

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
CN 1129193	A	19960821	CN 1995111082	A	19950622	199751	B
CN 1053637	C	20000621				200468	E

**Priority Application Number (Number Kind Date):** CN 1995111082 A 19950622**Alerting Abstract:** CN A

A sulphuric acid production comprises three conversion and three absorption steps while using a high-concentration smelting fume and the gas from a sulphur-incinerating furnace as raw materials, and using the traditional vanadium as the catalyst.

ADVANTAGE - The heat balance in the technology system can be kept and the catalyst can act between 420-600 (deg) C. The final conversion can be  $\leq 99.9\%$  and the concentration of the sulphur dioxide exhausted to atmosphere is  $< 100$  ppm.

**International Classification (Main):** C01B-017/76**Original Publication Data by Authority****China**

Publication Number: CN 1053637 C (Update 200468 E)

Publication Date: 20000621

Language: ZH|CN 1129193 A (Update 199751 B)

Publication Date: 19960821

Assignee: YING X; CN (YING-I)

Inventor: YING X TANG L

Language: ZH

Application: CN 1995111082 A 19950622 (Local application)

Original IPC: C01B-17/76(A)

Current IPC: C01B-17/76(A)

Derwent World Patents Index

© 2006 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8471002

【名称】	高浓二氧化硫气三转三吸硫酸生产方法		
【公开(公告)号】	1129193	【公开(公告)日】	1996.08.21
【主分类号】	C01B17/76	【分类号】	C01B17/76
【申请(专利)号】	95111082.9	【申请日】	1995.06.22
【分案原申请号】		【优先权】	
【颁证日】		【地址】	210048江苏省南京市大厂区山潘一村40栋406号
【申请(专利权)人】	应燮堂	【国际申请】	
【发明(设计)人】	应燮堂; 唐丽娟	【进入国家日期】	
【国际公布】		【代理人】	朱戈胜; 曹智澄
【专利代理机构】	南京化学工业(集团)公司专利事务所		
【摘要】			

以高浓度冶炼烟气或焚硫炉气作原料并用国内传统钒触媒作催化剂,采用三次转化三次吸收的硫酸生产方法,工艺系统能维持热平衡,触媒可在420~600℃范围内操作,最终转化率可达到99.9%,排入大气的二氧化硫浓度 $\leq 100$  ppm。与相同生产规模的两转两吸流程排入大气中的二氧化硫量相比,分别为: $(1-0.999):(1-0.997):(1-0.995)=1:3:5$ 与同等规模两转两吸流程相比投资节约是:对焚硫炉气来说投资降低~5%,对富氧冶炼炉气来说则可降低~16%。

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C01B 17/76

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95111082.9

[45]授权公告日 2000年6月21日

[11]授权公告号 CN 1053637C

[22]申请日 1995.6.22 [24]颁证日 2000.5.18

[21]申请号 95111082.9

[73]专利权人 应璩堂

地址 210048 江苏省南京市大厂区山潘一村 40 栋 406 号

[72]发明人 应璩堂 唐丽娟

[56]参考文献

DE4138618 1992. 6. 4

审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 南京化学工业(集团)公司专利事务所

代理人 朱戈胜 曹智澄

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 高浓二氧化硫气三转三吸硫酸生产方法

[57]摘要

以高浓度冶炼烟气或焚硫炉气作原料并用国内传统钒触媒作催化剂,采用三次转化三次吸收的硫酸生产方法,工艺系统能维持热平衡,触媒可在 420~600℃ 范围内操作,最终转化率可达到 99.9%。排入大气的二氧化硫浓度  $\leq 100\text{ppm}$ 。与相同生产规模的两转两吸流程排入大气中的二氧化硫量相比,分别为:

$$(1-0.999):(1-0.997):(1-0.995)=1:3:5$$

与同等规模两转两吸流程相比投资节约是:对焚硫炉气来说投资降低~5%,对富氧冶炼炉气来说则可降低~16%。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种高浓二氧化硫气三转三吸硫酸生产方法，以高浓度富氧冶炼气为原料进行三次转化和三次吸收，其特征在于首先将原料气中的高浓度二氧化硫的浓度稀释为 16%。
2. 根据权利要求 1 所述的高浓二氧化硫气三转三吸硫酸生产方法，其特征在于以富氧冶炼气为原料时，炉气经六层换热器换热、分别与转化器内六层触媒反应，反应温度控制在 420 - 600℃。

## 高浓二氧化硫气三转三吸硫酸生产方法

本发明是以富氧冶炼或硫酸厂所得高浓度二氧化硫炉气为原料，采用三次转化三次吸收的生产硫酸方法，接触法硫酸生产主要化学反应为：



目前国内生产硫酸普遍采用的两次转化两次吸收方法所能达到的二氧化硫总转化率为99.5%~99.7%，排出废气中二氧化硫浓度仍有200~300PPm，因此国内生产规模较大的装置在尾气吸收塔后仍设有尾气二氧化硫吸收工段，使排入大气的尾气二氧化硫浓度降低到<150PPm。

目前国外对以冶炼烟气或硫磺为原料的生产硫酸方法，仍是采用两转两吸流程。

前苏联为了减少装置投资和提高热能利用率，开发了用富氧(或纯氧)燃烧硫铁矿的技术(《硫酸工业》1998年2月，230~231)；冶金工业的富氧冶炼发展，例如将氧由原空气中21%提高到35%，铜冶炼气中二氧化硫浓度可提高到17%，氧<13%；为了适应二氧化硫浓度提高和 $O_2/80$ 明显低于1的条件下仍有高的最终转化率，国外许多工程公司目前在两转两吸流程上努力开发最终在350~380℃时仍具有高活性的低硫磺煤，以求最终达到高转化率的目的。(Sulphur 1998, 229)

加拿大开米蒂克斯(Chenestice)公司开发了用含硫煤的六段转化并用以加工浓度为15%的二氧化硫炉气，德国巴斯夫(BASF)和鲁奇(Lurgi)两家公司也则二氧化硫浓度为17%的炉气采用含硫低硫磺煤进行了中间试验。这

些开发试验工作都是在两转两吸的生产方法基础上进行的，而这种生产方法为了使最终转化率到达99.1%，即使第一次，第二次转化率均相等则每次转化率也必须达到98.84%，这对 $O_2/80 < 1$ 的炉气是很难在第一次转化中达到的。如果降低第一次转化率为94%，则第二次转化率必须>98.84%才能使最终转化率到达99.9%，这样必然对硫磺提出了要求很高的低硫活性并使硫磺使用量大幅度增加。

由于硫磺低活性和耐高湿性的限制，两转两吸流程对硫磺浓度的二氧化硫炉气在进入转化器前，必须加入空气稀释到不超过10%的浓度，以使各段硫磺不过热从而最终获得99.7%的转化率。这样比采用高浓度二氧化硫炉气制酸在基建投资及经营费用上就高得多。据《硫酸工业》1995年第1期第28页报导，用不同二氧化硫浓度生产硫酸的经济比较如下：

硫酸生产规模：	1000t/d	
二氧化硫流浓度%	10	16
气量 $m^3/h$	93000	68150
基建费(百万马克)	30	24
主鼓风机耗电 $kW$	1900	1200
电费 (百万马克)	2.1	1.31
电费基准为	0.13马克/ $kW \cdot h$ )	

本发明的目的是通过三次转化三次吸收的硫酸生产方法，采用高浓度富氧冶炼烟气或焚烧炉气作原料并用国内现有生产的传统低硫磺煤来实现最终转化率>99.9%这一目标，从而使排入大气的二氧化硫浓度<100PPm。

当以富氧冶炼烟气为原料时，本发明采用的工艺流程见图1，净化后洁净的富氧冶炼烟气(1)含  $SO_2$  16%，

0.11%，进入干燥塔(3)，干燥至水分 $<0.1\text{g}/\text{Nm}^3$ 的气体(3)被鼓风机(4)升压，此气体(5)送入第三换热器(6)，出第三换热器的炉气(7)进入两个并联的第一层换热器(8)、(9)中的(8)预热至 $420^\circ\text{C}$ ，此气体(10)进入转化器(11)的第一层触媒进行转化反应。经第一层触媒后转化率为40%，温度升至 $587^\circ\text{C}$ 的炉气(12)进入并联的第一层换热器(8)、(9)被降温到 $450^\circ\text{C}$ ，此炉气(13)进入转化器(11)的第二层触媒进行反应。经过第二层触媒转化率达到70%，温度上升到 $675^\circ\text{C}$ 的气体(14)进入第二层换热器(8)，在换热器内降温到 $430^\circ\text{C}$ 。出口的炉气(15)进入转化器(11)的第三层触媒，经第三层触媒后转化率达80%，温度为 $471^\circ\text{C}$ 的炉气(17)入由两个相同紧密串联组成的换热器——第三层换热器(8)，换热后冷却到 $178^\circ\text{C}$ 。出第三层换热器的炉气(18)去进行第一次吸收。经过第一次吸收后的二氧化硫炉气(19)进入由两个相同紧密串联组成的换热器——第五层换热器(8)换热，换热后的炉气(21)再经过第一层换热器(8)预热到 $435^\circ\text{C}$ ，此气体(22)进入转化器(11)的第四层触媒进行第二次转化。炉气在第四层触媒内有75%的二氧化硫转化，温度升到 $531^\circ\text{C}$ 。出第四层触媒的炉气(23)进入第四层换热器(24)进行预热，冷却到 $430^\circ\text{C}$ 后炉气(25)进入转化器(11)的第五层触媒进行转化。经过第五层触媒后转化率达94%，温度上升到 $453^\circ\text{C}$ ，此炉气(26)经过第五层换热器(8)降温到 $160^\circ\text{C}$ ，气体(27)去进行第二次吸收。

经过第二次吸收后的二氧化硫炉气(28)经过第六层换热器(29)预热，出口的炉气(30)再经过第四层换热器(24)预热，此出口炉气(31)最终经过第二层换热器(15)预热到 $430^\circ\text{C}$ ，炉气(32)进入转化器(11)的第六层触媒进

行第三次转化。经过第六层触媒炉气的转化率达98%，温度上升到 $436^\circ\text{C}$ ，此炉气(33)经第六层换热器(29)换热后炉气(34)再进入低压余热锅炉(35)回收部分余热，温度降至 $180^\circ\text{C}$ ，出口炉气(36)去进行第三次吸收。经过三次转化三次吸收后尾气中排放的二氧化硫浓度 $\approx 100\text{PPm}$ 。本发明也可用于富氧熔硫铁矿所产生的高浓度二氧化硫炉气。

当以黄铁矿气为原料时，本发明采用的工艺流程见图2。经过洁净过滤的空气(1)经空气鼓风机(2)升压后，空气(3)进入干燥塔(4)，出干燥塔水份 $<0.1\text{g}/\text{Nm}^3$ 的空气(5)进入空气预热器(6)，出空气预热器温度为 $200^\circ\text{C}$ 的空气(7)进入黄铁矿(8)与经过精制的液硫(9)在炉内反应生成 $\text{SO}_2$ 浓度为13%， $\text{O}_2$ 浓度为8%，温度为 $1280^\circ\text{C}$ 的二氧化硫炉气(10)，此炉气进废热锅炉(11)回收热量后降温至 $430^\circ\text{C}$ ，炉气(12)进入转化器(13)的第一层触媒进行转化反应。通过第一层触媒的气体(14)转化率为63%，温度上升至 $592^\circ\text{C}$ ，此气体(15)进入第一换热器(16)，经换热后温度降至 $430^\circ\text{C}$ 的气体(16)进入转化器(13)的第二层触媒，通过第二层触媒后二氧化硫转化率由53%上升到80%，气温升高到 $617^\circ\text{C}$ ，此气体(17)再进入第二换热器(18)换热。出换热器炉气(19)温度为 $430^\circ\text{C}$ ，进入转化器(13)的第三层触媒，经过第三层触媒后二氧化硫转化率由80%上升到90%，温度上升到 $662^\circ\text{C}$ ；此气体(20)再进入第三换热器(21)换热，然后此气体(22)再进入空气预热器(6)冷却到 $170^\circ\text{C}$ 。出空气预热器的炉气(23)去第一次吸收。经吸收第一次转化生成的三氧化硫后的气体(24)进入第三换热器(21)换热后，此气体(26)再进入第一换热器(16)进行换热，出第一换热器(16)的气(28)被

预热到426℃进入转化器(13)的第四层触媒进行第二次转化, 转化率达92%温度为463℃。出第四层触媒的气体(27)经过第四换热器(28)后降温到203℃的气体(28)去进行第二次吸收, 由第二次吸收后的气体(30)进入第四换热器(38)换热, 气体(31)再进入第二换热器(18)升温到430℃, 此气体(32)进入转化器(13)的第五层触媒进行第三次转化, 经过第三次转化, 转化率达96%, 温度为433℃的炉气(33)进入低压热管锅炉(34), 降温后的炉气(36)去进行第三次吸收, 经过三次转化三次吸收后, 放空尾气中的二氧化硫浓度 $< 100\text{PPm}$ 。

富氧冶炼炉气和采用放硫炉气的三转三吸硫磺生产方法的工艺参数见表1和表2。

表1 为转化器各段(层) 触煤进出口炉气温度和各段触煤进出口炉气转化率及各段的平衡转化率。 其中各段触煤炉气入口温度为控制温度。

表2为各换热器管程和壳程的进出口炉气温度值。

表 1

参 数	触煤 层序	入口温度 ℃		转 化 率		出口温度 ℃	平 衡 转 化 率	备 注
		入口	出口	入口	出口			
富 氧 冶 炼 炉 气	SO <sub>2</sub> =1.13% O <sub>2</sub> =9.9%		I	420	0	0.53	592.7	0.701
			II	420	0.53	0.30	517	0.677
			III	430	0.40	0.00	462	0.335
	SO <sub>2</sub> =1.43% O <sub>2</sub> =4.13%		IV	425	0	0.02	463	0.446
富 氧 冶 炼 炉 气	SO <sub>2</sub> =0.12% O <sub>2</sub> =2.1%		V	430	0	0.33	433	0.8724
	SO <sub>2</sub> =1.0% O <sub>2</sub> =11%	I	420	0	0.40	537	0.726	
		II	420	0.40	0.70	575	0.7582	
		III	430	0.70	0.80	471	0.444	
	SO <sub>2</sub> =3.18% O <sub>2</sub> =5.88%	IV	420	0	0.75	505	0.58	
	SO <sub>2</sub> =0.15% O <sub>2</sub> =4.06%	V	430	0.75	0.64	453	0.6566	
		VI	430	0	0.98	428	0.9715	

表 9

原料	参 数	气 体 组 成			
		管 程		壳 程	
		进口	出口	进口	出口
富氧 熔 炉 气	I	666	440	440	380
	II	463	330	210	80
	III	617	430	430	310
	IV	463	305	315	80
	V	330	170	300	80
	VI	337	430	430	333
	VII	337	430	420	333
富氧 冶 炼 气	I	676	430	430	210
	II	471	173	360	80
	III	606	430	310	164
	IV	461	180	330	80
	V	437	340	433	80

注：富氧冶炼气流量、IV换热面积由两台相同的换热器串联组成。

本发明与现有技术相比所具有的优点是明显的。

由于富氧冶炼烟气中的二氧化硫浓度高，反应热多，使废气入第一次转化时无需利用反应热进行预热，因此这两类炉气进行三次转化三次吸收时能维持热平衡，最终可在 120~600℃ 范围内操作，最终转化率可达 99.9%，排入大气的二氧化硫浓度 < 100PPm。三转三吸达到 99.9% 转化率与相同生产规模的网转两吸流程相比，当两转两吸流程最终转化率分别达到 95.5% 和 99.7% 时，它们排入大气中的二氧化硫浓度之比为：

$$[1-0.999]:[1-0.997]:[1-0.995]=1:3:6$$

因而采用三转三吸流程的环境效益十分显著，同时由于采用高浓度原料气及减少了尾气吸收工段，所以基建投资及动力消耗也大为节约，由此获得的经济效益将十分可观。

对二氧化硫原料气的浓度由 9% 提高到 12% 和二氧化硫浓度为 18% 氧 < 1% 的富氧冶炼气采用三转三吸流程与采用传统的网转两吸加尾气吸收工段的流程比较，两者经济效益的差异十分明显。三转三吸流程用于新建厂时具有以下优点：

(1) 排出尾气中二氧化硫 < 100PPm，不必再设尾气吸收工段；

(2) 因炉气浓度由 9~10% 提高到 12%，生产设备尺寸减小；

(3) 硫的利用率提高 0.5%~0.3%；

(4) 每吨硫动力消耗有所下降。

三转三吸流程用于现有硫酸装置的技术改造时，则具有以下优点：

(1) 排放尾气浓度下降到 < 100PPm；



# 说明书附图

- (3) 生产能力增加20%；  
 (3) 硫消耗定额下降0.5%~0.8%。  
 通过对中等规模硫酸装置技术经济分析，采用三转  
 三吸流程时比两转两吸流程的投资节约情况是：对焚硫炉  
 气来硫投资可降低~5%，对富氧冶炼气来硫则可降低~  
 15%。

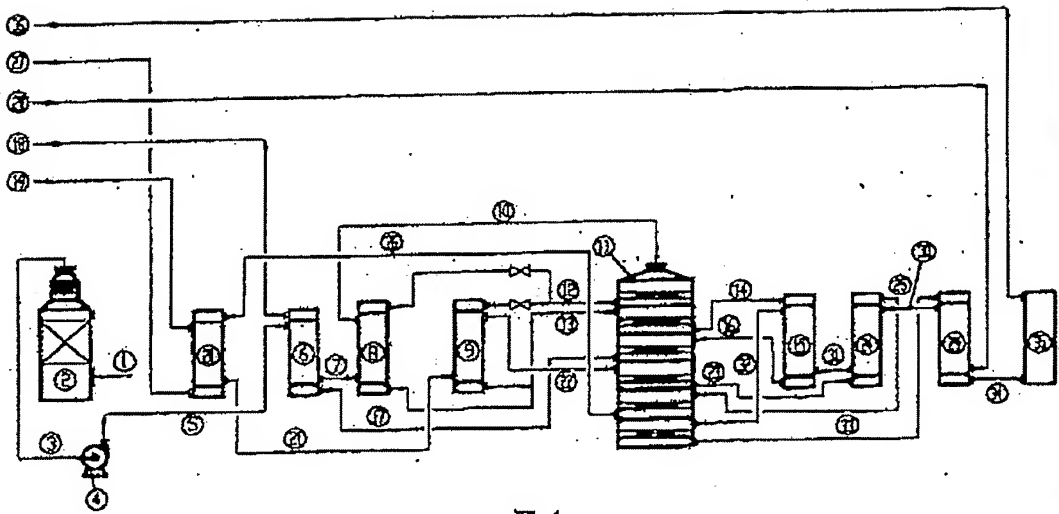


图 1

